Les cristaux de n° 1 et n° 2 sont plus sombres que les autres, et il est probable qu'avec l'augmentation du chrome leur réfraction augmente. J'ai aussi observé sur les cristaux de Birmanie que ceux qui ont une couleur plus foncée ont une réfraction plus forte.

Les valeurs extrêmes des cristaux de Ceylan et de Birmanie mesurés sont :

$$\omega_{na} = 1.7675 \text{ à } 1.7717$$
$$\omega_d - \varepsilon_d = 0.0089 - 0.0082$$

Les rubis de Frémy ont donc une réfraction et une biréfringence un peu plus élevées que les cristaux naturels de Birmanie et de Ceylan. On peut aussi voir qu'il faut adopter 0,008 pour la biréfringence du corindon, au lieu de 0,009 acceptée habituellement.

Budapest, Institut minéralogique de l'Université.

Sur la constitution chimique de l'acide taririque,

par M. le professeur Arnaud.

J'ai découvert[1], il y a quelques années, un acide gras appartenant à la série non saturée $C^nH^{2n-4}O^2$, dans la graine de Tariri, dont il est le principal constituant.

La matière grasse du Tariri est un triglycéride, fusible à 47 degrés, qui cristallise en belles lames nacrées dans l'éther et qui se trouve contenue en notables proportions, 67 p. 100, dans la graine d'un Tariri d'une espèce indéterminée, originaire du Guatémala.

On sait que les Tariri (Aublet) ou *Picramnia* Sw. sont des plantes ligneuses amères à fleurs dioïques disposées en épis ou grappes, à baie à graines sans albumen, qui sont répandues dans les deux Amériques tropicales ainsi qu'aux Antilles.

Ces plantes se rapprochent beaucoup, botaniquement parlant, des *Quassia* (*Simarubées*). D'après des renseignements particuliers, il paraît que les Tariri croissent spontanément au Guatémala, où ils forment souvent des haies épaisses qui se couvrent de fleurs et de baies à certaines époques de l'année. La graine est de la grosseur d'un grain de café.

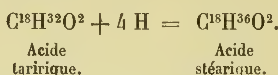
J'ai fait connaître antérieurement le mode de préparation de l'acide taririque, corps cristallisé, incolore, qui fond à 50°,5 et dont la formule $C^{18}H^{32}O^2$ a été établie par l'analyse élémentaire de l'acide et celle de ses dérivés.

J'ai montré son isomérie avec l'acide stéarolique, notamment en étu-

(1) Arnaud, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXIV, p. 79.

diant ses dérivés bromés : le dérivé dibromé $C^{18}H^{32}Br^{2}O^{2}$ qui fond à 32 degrés, et le dérivé tétrabromé $C^{18}H^{32}Br^{4}O^{2}$ fusible à 138 degrés et qui contient dans sa molécule 53.33 p. 100 de brome. Ce sont des corps blancs parfaitement cristallisés et définis.

J'ai rattaché l'acide taririque à la série stéarique en le transformant en acide stéarique [1] par l'action, en tube scellé, de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge à 210 degrés.



$$C^{18}H^{32}O^{2} + 4\,H = C^{18}H^{36}O^{2}.$$

J'ai repris récemment l'étude de cet acide en préparant les produits d'oxydation qu'il peut donner avec les réactifs appropriés et en faisant varier les conditions d'oxydation.

L'acide taririque, acide incomplètement saturé, doit contenir vraisemblablement une triple liaison acétylénique, comme son isomère l'acide stéarolique.

Pour élucider cette question, je l'ai oxydé de deux manières différentes : par le $MnO^{4}K$ en solution alcaline et par l'acide azotique fumant.

Dans le premier cas, j'ai employé les proportions de permanganate indiquées par Maquenne [2] pour l'oxydation de l'acide ricinolique.

30 grammes d'acide taririque furent dissous à chaud dans 200 grammes d'eau contenant 4 p. 100 de potasse. La solution alcaline fut versée dans un litre d'eau tiède renfermant 75 grammes de $MnO^{4}K$. Il se manifeste aussitôt un fort dégagement de chaleur ; le permanganate est réduit rapidement ; on acidule par 45 grammes d'acide sulfurique étendu, on filtre et on lave à fond le précipité d'oxyde de manganèse. Le liquide filtré, évaporé et réduit à un demi-litre est épuisé à plusieurs reprises par l'éther ; celui-ci, distillé, laisse comme résidu un corps blanc cristallisé qui, dissous dans l'eau bouillante et recristallisé ainsi plusieurs fois, fournit l'acide adipique, $C^{6}H^{10}O^{4}$, pur fondant à 149°,5 ; il forme des cristaux durs, agglomérés en rognons, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide ; se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{6}H^{10}O^{4}$
Carbone	49,49	49,3
Hydrogène	7,07	6,9
Oxygène	43,44	43,8
	100,00	100,00

(1) Arnaud, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXXII, p. 1000.

(2) Maquenne, *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXI, p. 1061.

Le sel de baryum de cet acide cristallise en petits feuillets plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent a été obtenu en cristaux microscopiques, par double décomposition ; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble à froid.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^6H^8Ag^2O^4$
Argent	59,65	59,98 p. 100

Le précipité d'oxyde de manganèse résultant de l'oxydation de l'acide taririque, traité par l'alcool concentré bouillant, fournit un mélange d'acides gras fusible vers 28 degrés. Ce mélange, soumis à l'action de la presse entre des feuilles de papier à filtre, donne un acide blanc, qui fond vers 36-37 degrés. Par cristallisations dans l'alcool et par purification du sel de baryum, on obtient facilement l'acide gras pur fondant à 43°,5 ; c'est l'acide laurique, $C^{12}H^{24}O^2$.

Le sel de baryum a été préparé en précipitant une solution alcoolique bouillante de l'acide pur par l'acétate de baryum ; en faisant recristalliser les premiers cristaux, on l'obtient en lamelles nacrées excessivement brillantes, très peu solubles à froid dans l'alcool.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$
Carbone	53,75	53,79
Hydrogène	8,88	8,59
Baryum	25,67	25,66
Oxygène	11,70	11,96
	100,00	100,00

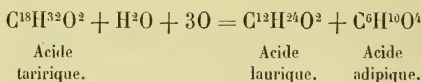
L'oxydation de l'acide taririque par l'acide azotique a été effectuée de la façon suivante :

50 grammes d'acide taririque fondu ont été mis en menus morceaux dans une grande capsule de plusieurs litres ; on a versé dessus 200 grammes d'acide azotique fumant, densité 47° B. et refroidi vers 0 degré. L'attaque ne se manifeste pas immédiatement, mais elle devient très violente après quelques instants. Il se dégage de grandes quantités de vapeurs rutilantes et le mélange s'échauffe fortement. On obtient comme résultat un liquide aqueux, très acide, et une masse butyreuse d'acide gras qui finit par cristalliser par refroidissement. Le liquide acide, séparé, évaporé convenable-

ment, fournit 12 à 13 grammes d'acide adipique, c'est-à-dire un rendement d'environ 25 p. 100 du poids de l'acide taririque. Cet acide adipique purifié fond à 149°,5-150 degrés.

Les acides gras solides, insolubles dans l'eau, formant la seconde partie du produit d'oxydation, fondent vers 28 degrés. Par un traitement semblable à celui décrit précédemment, on les scinde assez facilement en une huile et, pour la plus grande partie, en un acide cristallisé, fusible à 43°,5, l'acide laurique. Le rendement est d'environ 50 p. 100 d'acide brut.

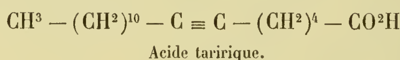
L'oxydation de l'acide taririque peut donc s'interpréter de la manière suivante :



$$C^{18}H^{32}O^2 + H^2O + 3O = C^{12}H^{24}O^2 + C^6H^{10}O^4$$

Acide taririque. — Acide laurique. — Acide adipique.

ce qui nous conduit à la formule de constitution :



$$CH^3 - (CH^2)^{10} - C \equiv C - (CH^2)^4 - CO^2H$$

Acide taririque.

La triple liaison acétylénique de l'acide taririque se trouve donc placée entre le douzième et le treizième atome de carbone, ainsi que l'indiquent les deux acides qui prennent naissance lors de la rupture de la molécule taririque sous l'influence de l'oxydation.

Au contraire, quand l'oxydation est ménagée, cette rupture de la chaîne linéaire ne se produit pas ; c'est ainsi que le MnO^4K et même l'acide azotique fumant peuvent donner naissance à un acide dioxytaririque, $C^{18}H^{32}O^4$.

En cela, l'acide taririque se comporte comme son isomère l'acide stéarolique étudié d'abord par Overbeck (1), puis par Spieckermann (2), qui l'ont transformé en acide stéaroxylique au moyen de l'acide azotique fumant.

L'acide taririque en poudre fine est traité par petites portions à la fois, par l'acide azotique fumant ; la bouillie claire que l'on obtient ainsi est chauffée légèrement pour amorcer la réaction, qui devient très vive en peu d'instants. On l'arrête alors brusquement par un rapide refroidissement. Le produit pâteux, jaune, presque solide, obtenu est lavé à l'eau à plusieurs reprises pour enlever toute acidité, puis pressé de manière à le rendre presque sec, enfin dissous dans l'alcool concentré bouillant. Les cristaux jaunes micacés qui se déposent sont purifiés par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool bouillant.

Le rendement est assez satisfaisant, environ 25 p. 100 de l'acide taririque primitif.

(1) Overbeck, *Ann. der Chemie u. Pharm.*, t. CXL, p. 63.
(2) Spieckermann, *Ber. der deuts. chem. Gesell.*, t. XXVIII, p. 276.

L'acide dioxytaririque forme des paillettes en feuillets minces brillants, d'un jaune pâle micacé, qui fondent à 98 degrés; il donne à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{18}H^{32}O^4$.

Il est insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'alcool concentré bouillant, mais il est très peu soluble à froid dans ce dissolvant : 100 parties d'alcool à 95 degrés à la température de 5°,5 dissolvent 0 gr. 070 d'acide dioxytaririque. Il est également très peu soluble à froid dans l'éther et dans le benzol, beaucoup plus dans ces dissolvants à l'ébullition. Ses solutions sont toutes colorées en jaune.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{32}O^4$.
Carbone	68,96	69,23
Hydrogène	10,07	10,26
Oxygène	20,97	20,51
	100,00	100,00

Le poids moléculaire de l'acide dioxytaririque a été déterminé par l'analyse des sels de baryum et d'argent.

Le sel de baryum $(C^{18}H^{31}O^4)^2Ba$ a été préparé par double décomposition. C'est un précipité amorphe, jaunâtre, qui se ramollit par la chaleur et se décompose facilement en brunissant, au-dessus de 100 degrés.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $(C^{18}H^{31}O^4)^2Ba$
Baryum	18,09	18,05 p. 100

Le sel d'argent $C^{18}H^{31}AgO^4$ a été préparé par précipitation de l'acide en solution alcoolique par le nitrate d'argent. Il est amorphe, stable même à 120 degrés, reste blanc à l'obscurité, et fond avant de se décomposer sous l'action de la chaleur.

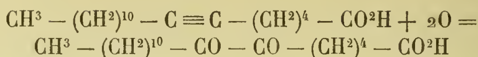
Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{31}AzO^4$.
Argent	25,80	25,78 p. 100

Les sels alcalins de l'acide dioxytaririque sont incolores et tous très solubles dans l'eau.

La formation de l'acide dioxytaririque résulte de la fixation de deux

atomes d'oxygène sur le groupement taririque avec formation d'un composé dicétonique.



$$CH^3 - (CH^2)^{10} - C \equiv C - (CH^2)^4 - CO^2H + 2O =$$
$$CH^3 - (CH^2)^{10} - CO - CO - (CH^2)^4 - CO^2H$$

Afin de vérifier l'existence de la fonction dicétonique, l'acide dicétoximetaririque $CH^3 - (CH^2)^{10} - C(AzOH) - C(AzOH) - (CH^2)^4 - CO^2H$ a été préparé en faisant réagir, à l'ébullition, le chlorhydrate d'hydroxylamime.

Une molécule d'acide dioxytaririque (15 grammes) fut dissoute dans une petite quantité d'alcool contenant six molécules de Na OH (20 grammes), puis additionnée de quatre molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine (15 grammes). Le tout fut maintenu à l'ébullition pendant quatre heures au réfrigérant à reflux. L'alcool étant enlevé par distillation, le résidu pâteux fut repris par un peu d'eau, refroidi à zéro et décomposé par un petit excès de HCl étendu. Les acides gras ainsi mis en liberté furent lavés sur un filtre à l'eau froide jusqu'à cessation d'acidité, puis dissous dans l'alcool concentré bouillant, qui laisse cristalliser par refroidissement l'acide dicétoxime-taririque à l'état de pureté.

Le rendement est d'environ 70 p. 100.

L'acide dicétoxime-taririque cristallise de l'alcool en fines aiguilles blanches d'un aspect micacé, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles à l'ébullition; il fond à 166-167 degrés et se décompose rapidement, en brunissant, quand il est chauffé un certain temps, même en dessous de son point de fusion.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{34}Az^2O^4$.
	—	—
Azote	8,03	8,19 p. 100

Dans une prochaine communication, j'étudierai de nouveaux dérivés de l'acide taririque qui viennent confirmer la formule de constitution que j'attribue à cet acide.

Sur les sels de l'acide cétostéarique,

par M. V. Hasenfratz.

(Laboratoire de M. Arnaud.)

L'acide cétostéarique est un acide gras à fonction cétonique, qui a été découvert par Baruch [1], en 1894. On le prépare en dissolvant à froid une partie d'acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^2$ dans cinq parties d'acide sulfurique concentré. Après trois ou quatre heures de repos, à la température du labora-

(1) Baruch, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVII, p. 173 (1894).